

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-214763

(43)Date of publication of application : 06.08.1999

(51)Int.CI.

H01L 41/09

H01L 41/22

// B41J 2/045

B41J 2/055

B41J 2/16

(21)Application number : 10-011405

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 23.01.1998

(72)Inventor : SUMI KOJI

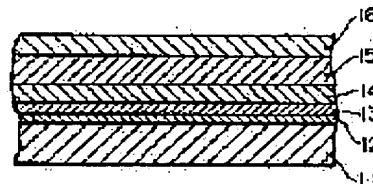
OKA HIROSHI

## (54) PIEZOELECTRIC ELEMENT, INK JET TYPE RECORDER HEAD USING THE SAME, INK JET PRINTER AND MANUFACTURE OF PIEZOELECTRIC THIN-FILM ELEMENT

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To eliminate the effects of a remaining strain of a piezoelectric film by specifying the width of the grain boundary of the piezoelectric film, and eliminating the presence of foreign substances after polarizing an element thereof to form a discontinuous layer with the crystal grain boundary which is not continuous to the orientation of adjacent crystal grains.

**SOLUTION:** None or little foreign substrate exists even after polarizing a piezoelectric film element at the grain boundary of crystals of a piezoelectric film 15, also the grain boundary width is 5 nm or less, it is a discontinuous layer with the crystal grain boundary which is not continuous to the orientation of adjacent crystal grains. Such a structure is suitably attained even in the gel-sol method, utilizing the MOD process for manufacturing the piezoelectric film 15. This manufacturing method is for preparing an inorg. oxide by suppressing the hydrolysis of a metal alkoxide/acetate, using alkanolamine or acetylacetone, etc., and heating and baking a stably dispersed sol.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3520403

[Date of registration] 13.02.2004

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-214763

(43)公開日 平成11年(1999)8月6日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 01 L 41/09  
41/22  
// B 41 J 2/045  
2/055  
2/16

識別記号

F I

H 01 L 41/08  
41/22  
B 41 J 3/04  
103 A  
103 H

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 12 頁)

(21)出願番号

特願平10-11405

(22)出願日

平成10年(1998)1月23日

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 角 浩二

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 邱 宏

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエプソン株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

(54)【発明の名称】圧電体薄膜素子、これを用いたインクジェット式記録ヘッド、インクジェットプリンタ、並びに、圧電体薄膜素子の製造方法

(57)【要約】

【課題】圧電体薄膜における残留ひずみの影響を除くことができ、圧電ひずみ特性に優れた機構を提供する。

【解決手段】圧電体薄膜の結晶粒同士の境界である粒界に、圧電体薄膜素子を分極処理(ポーリング)した後においても、異物が存在しないか、又は異物の存在量が少ないと。また、粒界の幅が5nm以下であること。

また、結晶粒界が隣接する結晶粒の配向とは連続しない、不連続層であること。

(2)

特開平11-214763

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 压電体薄膜と、該圧電体膜を挟んで配置される上部電極と下部電極とを備えた圧電体薄膜素子において、前記圧電体薄膜を構成する結晶粒と結晶粒との間に、この結晶粒の配向とは連続しない結晶粒界が形成されており、この結晶粒界には前記結晶粒から析出した異物がほぼ存在しない圧電体薄膜素子。

【請求項2】 さらに、前記結晶粒界のはばがら  $n\text{m}$  以下である請求項1記載の圧電体薄膜素子。

【請求項3】 圧電体薄膜と、該圧電体膜を挟んで配置される上部電極と下部電極とを備えた圧電体薄膜素子において、前記圧電体薄膜を構成する結晶粒と結晶粒との間に、この結晶粒の配向とは連続しない結晶粒界が形成されており、さらに、この結晶粒界のはばがら  $n\text{m}$  以下である圧電体薄膜素子。

【請求項4】 前記結晶粒が前記上下電極に対して柱状を成し、かつ、前記結晶粒界が前記上下電極に対してほぼ垂直方向に存在している請求項1乃至3のいずれか一項記載の圧電体薄膜素子。

【請求項5】 前記圧電体薄膜の結晶配向が、(111)又は(100)である請求項1乃至4のいずれか一項記載の圧電体薄膜素子。

【請求項6】 前記異物は、前記圧電体薄膜の構成元素からなる所定の化合物であって、この圧電体薄膜が圧電作用を発揮するための組成とは異なる組成を有する化合物である請求項1記載の圧電体薄膜素子。

【請求項7】 前記異物の許容含有量は、前記圧電体薄膜に電界が印加された後に残留ひずみがほぼ残らないことを達成する上で必要な値を上限とするものである請求項1記載の圧電体薄膜素子。

【請求項8】 前記圧電体薄膜がMODプロセスによって形成されてなる請求項1乃至7のいずれか一項記載の圧電体薄膜素子。

【請求項9】 前記結晶粒の面方位の配向が、前記圧電体薄膜の分極軸の配向にはば沿っている請求項1又は3記載の圧電体薄膜素子。

【請求項10】 前記請求項1乃至9のいずれか一項記載の圧電体薄膜素子を機械的エネルギー源として用いたアクチュエータ。

【請求項11】 多結晶体からなる圧電体薄膜を挟んで上部電極と下部電極とを配置する工程を備えた圧電体薄膜素子の製造方法であって、前記圧電体薄膜形成工程をMODプロセスによって実行し、これにより、請求項1又は3記載の圧電体薄膜を得ることを特徴とする圧電体薄膜素子の製造方法。

【請求項12】 請求項1ないし請求項9のいずれか一項に記載の圧電体薄膜素子を振動子として備えたインクジェット式記録ヘッド。

【請求項13】 インク室が形成された基板と、当該イ

ンク室の一方を封止すると共に、表面にたわみ振動モードの圧電体薄膜素子が固定された振動板と、前記インク室の他方の面を封止すると共に、インク吐出用のノズル口が形成されたノズル板と、を備えてなるインクジェット式記録ヘッドであって、前記圧電体薄膜素子が、請求項1乃至請求項9のいずれか一項に記載の圧電体薄膜素子からなるインクジェット式記録ヘッド。

【請求項14】 請求項12又は13記載のインクジェット式記録ヘッドを備えたインクジェットプリンタ。

【請求項15】 電界を印加することによって歪むようにした圧電体薄膜を備えた圧電体薄膜素子において、前記圧電体薄膜の残留歪みが、 $2.5 \times 10^{-4}$  以下である圧電体薄膜素子。

【請求項16】 圧電定数が  $150 \text{ pC/N}$  以上の請求項15記載の圧電体薄膜素子。

【請求項17】 請求項15又は16記載の圧電体薄膜素子を振動源として利用した、アクチュエータ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は圧電体薄膜素子、その製造方法に関する。本発明はさらに、この圧電体素子を用いたインクジェット記録ヘッド及びこれを用いたインクジェットプリンタに関する。詳しくは、本発明は、残留ひずみを極力低減させた、新規な圧電体薄膜素子の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】圧電体薄膜素子を用いたアクチュエータは、電気的エネルギーを機械的エネルギーに変換し、またはその逆を行うものであって、圧力センサ、温度センサ、インクジェット式記録ヘッド等に用いられる。このインクジェット式記録ヘッドでは、圧電体薄膜素子をインク吐出の駆動源となる振動子として用いている。

【0003】この圧電体薄膜素子は、一般的に、多結晶体からなる圧電体薄膜と、この圧電体薄膜を挟んで配置される上部電極及び下部電極と、を備えた構造を有している。この圧電体薄膜の組成は、一般的に、チタン酸ジルコニア酸鉛（以下、「PZT」という）を主成分とする二成分系、または、この二成分系のPZTに第三成分を加えた三成分系とされている。

【0004】これらの組成の圧電体薄膜は、例えば、スピッタ法、ゾルゲル法、MODプロセス（Metal organic decomposition process）、レーザアブレーション法及びCVD法等により形成される。これらの例として、二成分系PZTを用いた強誘電体が、"Applied Physics Letters, 1991, Vol.58, No.11, pages 1161-1163"に記載されている。また、特開平6-40035号公報や、"Journal of The American Ceramic Society, 1973, Vol.56, No.2, pages 91-96"には、二成分系PZTを用いた圧電体が開示されている。

【0005】圧電体薄膜素子を、例えばインクジェット

(3)

特開平11-214763

式記録ヘッドに適用する場合、0.4 μm～20 μm程度の膜厚を備えた圧電体薄膜（PZT膜）が好適である。この圧電体薄膜には高い圧電ひずみ定数が要求されるので、通常、700°C以上の温度で熱処理を行い、この圧電体薄膜の結晶粒を成長させることが必要であるとされている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】0.5 μm以上の膜厚を備えた圧電体薄膜（PZT膜）を形成する場合、高い圧電ひずみ定数を得るために熱処理を行うと、膜内にクラックが発生するという問題がある。

【0007】また、ゾルまたはゲル組成物を塗布して高温で焼成して圧電体薄膜を結晶化させ、これを繰り返すことによって、圧電体薄膜の膜厚を厚くする方法が、"Philips J. Res. 47 (1993) pages 263-285" に開示されている。

【0008】この方法によって得られた圧電体薄膜は、層状の積層界面を有し、良好な圧電特性を得ることができないとともに、加工性が悪いという問題がある。また、何度も熱処理を行うと、結晶が無配向になる等の圧電特性の劣化にもつながる。

【0009】ここで、圧電体薄膜は、通常、基板上に形成された下部電極上に形成されるが、この圧電体薄膜を形成する際に行われる熱処理により、基板に反りやひずみが生じるという問題がある。また、下部電極と圧電体薄膜との間に、良好な密着性が得られることも必要である。

【0010】そこで、本発明者らが、圧電体薄膜の圧電歪定数を高めるために種々検討したところ、圧電体薄膜の結晶が所定の結晶方向で、かつ、柱状構造を持ち、さらに、粒径が0.1 μm乃至0.5 μmの結晶構造を持つことが有効であることを見い出した（特願平9-288757号）。

【0011】しかしながら、さらに本発明者らが検討したところ、次のような問題を発見するに至った。処女状態の圧電体薄膜素子に電界を印加した際、これを取り除いても残留ひずみや分極ひずみが圧電体薄膜素子に発生し、良好な圧電歪み特性（変位特性）を得ることが出来ない。すなわち、圧電体薄膜に電界が加わり、これを分極させると、圧電体薄膜を形成する圧電体のドメイン（結晶粒）は分極軸を電界の方向に合わせるように移動する。すると、粒子同士の粒界に空洞が発生してこれが残留ひずみの原因になると思われる。

【0012】そこで、本発明はこの課題を解決するため、圧電体薄膜における残留ひずみの影響を除くことができ、圧電ひずみ特性に優れた機構を提供すること目的とする。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者がこのような目的を達成することができる圧電体薄膜について種々検討

した結果、次のような特性を備える圧電体薄膜を見い出しました。

【0014】圧電体薄膜の結晶粒同士の境界である粒界に、圧電体薄膜素子を分極処理（ポーリング）した後においても、異物が存在しないか、又は異物の存在量が少ないこと。また、粒界の幅が5nm以下であること。また、結晶粒界が隣接する結晶粒の配向とは連続しない、不連続層であること。

【0015】本発明者の知見によれば、このような構造は、ゾルゲル法の中でも、既述のMODプロセスを圧電体薄膜の製造に利用することによって好適に達成される。異物とは、PZTを構成する元素から形成される化合物であるが、その組成がPZTとは異なるものを云う。

【0016】例えば、酸化鉛（PbO）である。圧電体薄膜素子に電界を印加した後での異物の存在量は、残留ひずみが所望の範囲になるように異物の存在量が規制されれば良い。例えば、 $2.5 \times 10^{-4}$  以下が好ましい。あるいは、後述のような圧電効果の向上が得られるような範囲である。異物が存在する圧電体薄膜が分極処理された後、残留ひずみの原因になることは、後述するX回析分析によって明らかである。なお、残留ひずみとは電界強度が0kV/cmのときのひずみをいう。

【0017】本発明によれば、圧電体薄膜素子の分極処理時又は駆動時の電界印加によって生じる、圧電体薄膜のドメインの移動が少ないので、残留ひずみが小さいか殆ど無い。これは圧電体薄膜素子にとって電界印加に対する履歴特性が少ないと意味する。その結果、歪み一電圧（電場）特性が良好で、大きな変位を持つ圧電体薄膜素子を提供することができる。

【0018】本発明の圧電体薄膜素子の圧電効果、すなわち、変位一電圧特性は指標となる圧電定数  $d_{31}$  が180 pC/N以上であり、従来のものに比較して、1.2倍以上の圧電定数を得ることが可能となる。

【0019】圧電体薄膜の変位は、圧電体薄膜素子に電圧を印加した際に、金属原子と酸素原子の相対位置のずれから発生する。ドメインの移動の結果、ドメイン間（隣り合う結晶粒間）の粒界には空隙が発生する。この空隙の存在は圧電体薄膜の耐電圧を低下させる。

【0020】異物を減少させることで残留ひずみを低下させることになることは、本発明者によって確認されている。また、本発明において、圧電体薄膜における結晶粒界の幅を少なくすることは、残留歪みの原因となる空隙の基となる結晶粒界そのものを抑制できることに繋がる。

【0021】圧電体薄膜の結晶粒は、上下電極に対して柱状を成し、かつ、当該結晶の面方位方向が、正方晶系の(001)面方位又は菱面体晶系の(111)面方位であることが好ましい。その他、(100)の面方位でも良い。

(4)

特開平11-214763

【0022】ゾルゲル法又はMODプロセスによる圧電体薄膜の結晶化は下部電極側から起こるため、圧電体薄膜素子の結晶配向を制御する上で工夫が必要である。このために、下電極上に圧電体薄膜の結晶を形成する上での種結晶を形成することが考えられる。

【0023】種結晶(結晶源)はチタンから構成されており、かつ下部電極を構成するプラチナ結晶の上或いはその結晶粒界上に構成される。前記圧電体薄膜は既述の面方位の結晶配向を持ち、柱状の粒径0.1μm乃至0.5μmの結晶構造を備える。

【0024】さらに、好適には、下部電極の結晶粒界に形成された結晶源を核として成長した圧電体膜の結晶が下部電極の複数の結晶粒に跨って形成される。こうすることにより、圧電体薄膜と下部電極との間の密着性が向上される。

【0025】さらに、本発明の他の圧電体薄膜素子は、前記下部電極の粒径を前記圧電体が圧電特性を発揮する上で好ましい粒径に設定し、前記圧電体の結晶の粒径が前記結晶源を核として成長することにより、前記下部電極の粒径にはば等しい値かそれ以上になることを特徴とするものである。

【0026】本発明のインクジェット式記録ヘッドは、既述の圧電体薄膜素子を振動子として備えたことを特徴とする。一つの実施形態では、このインクジェット式記録ヘッドは、インク室が形成された基板と、当該インク室の一方を封止すると共に、表面にたわみ振動モードの圧電体薄膜素子が固定された振動板と、前記インク室の他方の面を封止すると共に、インク吐出用のノズル口が形成されたノズル板と、を備えてなり、前記圧電体薄膜素子が既述の圧電体薄膜素子からなることを特徴とする。

【0027】下部電極を構成するプラチナ結晶粒間に島状の結晶種を形成することにより、この種結晶を核にして柱状に成長し、かつ所定の面方位配向を持つ結晶構造が備えられる。(111)の配向を得ようとするときは、この島状チタンを用いない。

【0028】さらに、前記下部電極の結晶を前記圧電体が圧電特性を発揮する上で好ましい粒径に設定し、前記圧電体の結晶が前記結晶源を核として成長することにより、前記圧電体の結晶粒径を下部電極の粒径にはば等しい値以上にすることができる。すなわち、圧電体薄膜の結晶が、複数の下部電極結晶に跨った構造を持つことができるため、下部電極の粒径を越える粒径を持つことが可能となる。また、下部電極結晶の配向性に影響を受け難い粒界に結晶源を形成することにより、圧電体薄膜の結晶がこの結晶源を核として成長し、もって圧電体薄膜結晶の配向性を目的のものにすることができる。

【0029】さらに、本発明は、電界を印加することによって歪むようにした圧電体薄膜を備えた圧電体薄膜素子において、前記圧電体薄膜の残留歪みが、2.5×1

0<sup>-4</sup>以下であることを特徴とする。圧電定数は、好ましくは150pC/N以上である。さらに、本発明は、これらの圧電体薄膜素子を振動源として利用した、アクチュエータであることを特徴とする。

【0030】

【発明の実施の形態】次に、本発明に係る実施の形態について図面を参照して説明する。なお、本実施の形態では、圧電体膜としてPZT膜を形成した場合について説明する。図1は本発明に係わる圧電体素子の構成を示す模式図である。図1に示すように、この圧電体薄膜素子は、シリコン基板11と、シリコン基板11上に形成されたシリコン酸化膜12と、シリコン酸化膜12上に形成されたチタン酸化膜(Ti/TiO<sub>2</sub>/Ti等)13と、チタン酸化膜13上に形成された下部電極14と、下部電極14上に形成されたPZT膜15と、PZT膜15上に形成された上部電極16を、備えて構成されている。このチタン酸化膜は、下部電極とPZT薄膜との密着性を向上するためのものである。上下電極は、それぞれ例えば、プラチナから構成される。

【0031】PZT膜15は多結晶体からなり、この結晶粒の粒界が図14、図15に示すように、上下部電極14及び16の平面に対して略垂直方向、圧電体薄膜の膜厚方向に延びる方向に存在している。すなわち、PZTの結晶粒が後述のように柱状構造を成している。

【0032】このPZT膜15の結晶構造は、既述の何れかの面方位の結晶面に主に配向している。

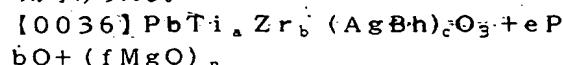
【0033】ここで、「配向度」とは、例えば、広角XRD法にてPZT膜の面方位(XYZ)面の反射強度をI(XYZ)/(I(100)+I(110)+I(111))と表わされるものであると定義する。

【0034】このPZT膜15は、二成分系を主成分とするもの、この二成分系に第三成分を加えた三成分系を主成分とするものが好適に用いられる。二成分系PZTの好ましい具体例としては、



(ここで、0.40≤X≤0.6, 0≤Y≤0.3)の化学式で表わされる組成を有するものが挙げられる。

【0035】また、三成分系PZTの好ましい具体例としては、前記二成分系のPZTに、例えば、第三成分を添加した以下に示す化学式で表わされる組成を有するものが挙げられる。



(ここで、Aは、Mg, Co, Zn, Cd, Mn及びNiからなる群から選択される2価の金属またはSb, Y, Fe, Sc, Yb, Lu, In及びCrからなる群から選択される3価の金属を表す。また、Bは、Nb, Ta及びSbからなる群から選択される5価の金属、またはW及びTeからなる群から選択される6価の金属を

表す。また、 $a+b+c=1$ 、 $0.35 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.25 \leq b \leq 0.55$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.4$ 、 $0 \leq e \leq 0.3$ 、 $0 \leq f \leq 0.15$ 、 $g=f=1/2$ 、 $n=0$ であるが、但し、Aが3価の金属であり、かつBが6価の金属でなく、また、Aが2価の金属であり、かつBが4価の金属である場合、gは $1/3$ であり、hは $2/3$ であり、また、AはMg、BがNbの場合に限り、nは1を表す。) 三成分系のより好ましい具体例としては、マグネシウムニオブ酸鉛、すなわちAがMgであり、BがNbであり、gが $1/3$ 、hが $2/3$ であるものが挙げられる。

【0037】さらに、これら二成分系PZT及び三成分系PZTのいずれであっても、その圧電特性を改善するために、微量のBa, Sr, La, Nd, Nb, Ta, Sb, Bi, W, Mo及びCa等が添加されてもよい。とりわけ、三成分系では、0.10モル%以下のSr, Baの添加が圧電特性の改善に一層好ましい。また、三成分系では、0.10モル%以下のMn, Niの添加が、その焼結性を改善するので好ましい。

【0038】次に、この構造を備えた圧電体薄膜素子の製造方法について図面を参照して説明する。図2(a)ないし図2(c)は、前述した圧電体薄膜素子の製造工程を示す断面図である。図2(a)に示す工程では、シリコン基板11に熱酸化を行い、シリコン基板11上に、膜厚が $0.3 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 程度のシリコン酸化膜12を形成する。次に、スパッタ法により、シリコン酸化膜12上に、膜厚が $0.01 \mu\text{m}$ 乃至 $0.04 \mu\text{m}$ 程度のチタン酸化膜13を形成する。次いで、スパッタ法により、チタン酸化膜13上に、プラチナからなる下部電極14を、結晶粒径が $0.01$ 乃至 $0.3 \mu\text{m}$ で、 $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 程度の膜厚で形成する。

【0039】次に、図2(b)に示す工程では、図2(a)に示す工程で形成した下部電極14上に、チタンをスパッタ法により島状に形成する。このチタンを、例えば、40乃至60オングストロームの膜厚にすることにより島状チタンが形成可能である。

【0040】このチタンを結晶源として成長した圧電体薄膜の結晶構造は、(001)又は(100)面への配向を有し、かつ、結晶粒が $0.1 \mu\text{m}$ 乃至 $0.5 \mu\text{m}$ になる。PZT薄膜の結晶系を菱面体晶系(111)にする場合には、島状チタンを形成する工程を使用しない。

【0041】この製造方法は、アルカノールアミン、或いはアセチルアセトン等を用いて、金属アルコキシド、酢酸塩の加水分解を抑制して安定分散したゾルを加熱焼成して無機酸化物を調整する方法である。この製造方法は次の各工程からなる。

#### 【0042】a. ゾル組成物の成膜工程

本実施の形態において、PZT薄膜製造用の組成物は、PZT膜を構成するためのゾルの金属成分である、PZT膜を形成可能な金属のアルコキシドまたはアセテート

を、例えば、主溶媒としての2-n-ブトキシエタノール中分散させて調整することができる。このとき、2, 2'イミノジエタノール(アルコキシド又はアセテートに対する加水分解抑制剤)を溶液中に同時に入れる。

【0043】本発明においては、ゾル中の金属の組成を制御することで、前述したPZT膜の組成を得ることができる。すなわち、チタン、ジルコニアム、鉛、さらには他の金属成分それぞれのアルコキシドまたはアセテートを出発原料とする。

【0044】ここでは、最終的にPZT膜(圧電体薄膜)とされるまでに、PZT膜を構成する金属成分の組成がほぼ維持されるという利点がある。すなわち、焼成およびアニール処理中に金属成分、とりわけ鉛成分の蒸発等による変動が極めて少なく、したがって、これらの出発原料における金属成分の組成は、最終的に得られるPZT膜中の金属組成と一致することになる。つまり、ゾルの組成は生成しようとする圧電体膜(本実施の形態ではPZT膜)に応じて決定される。

【0045】また、本実施の形態では、前述した鉛成分の蒸発により鉛成分の不足のないPZT膜を得るために、ゾルにおいて鉛成分を化学量論から要求される量よりも20モル%まで好ましくは15モル%まで過剰にすることが好ましい。

【0046】本実施の形態では、このゾルは有機高分子化合物と混合された組成物として用いられるのが好ましい。この有機高分子化合物は、乾燥及び焼成時に薄膜の残留応力を吸収して、この薄膜にクラックが生じることを有効に防止する。具体的には、この有機高分子を含むゲルを用いると、後述するゲル化された薄膜に細孔が生じる。この細孔が、さらに後述するプレアニール及びアニール工程において薄膜の残留応力を吸収するものと考えられる。

【0047】ここで、好ましく用いられる有機高分子化合物としては、ポリ酢酸ビニル、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリエチレンギリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアミド、ポリアミック酸、アセチルセルロース及びその誘導体、ならびにそれらの共重合体が挙げられる。

【0048】なお、本実施の形態では、ポリ酢酸ビニルを添加することで、 $0.05 \mu\text{m}$ 程度の細孔を多数有する多孔質ゲル薄膜を、ヒドロキシプロピルセルロースを添加することで、 $1 \mu\text{m}$ 以下の大きさでかつ広い分布を持った多孔質ゲル薄膜を形成することができる。

【0049】本実施の形態では、ポリエチレングリコールとして、平均分子量285~800程度のものが好適に用いられる。また、ポリプロピレングリコールとしては、平均分子量300~800程度のものが好適に用いられる。

【0050】本実施の形態に係る製造方法では、先ず、

このゾル組成物を、PZT膜15を形成しようとする下部電極14(図2(b)参照)上に塗布する。この時の塗布方法は特に限定されず、通常行われている方法、例えば、スピンドルート(1500回転/分)、ディップコート、ロールコート、バーコート等によって行うことができる。また、フレキソ印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷等によって塗布することもできる。

【0051】また、前記塗布により形成される一層あたりの膜の厚さは、それ以後の工程を考慮すると、後述するゲル化工程において形成される多孔質ゲル薄膜の厚さが0.1乃至0.3μmとなるように制御することが望ましく、より好ましくは0.15μm程度とすることがよい。

【0052】次に、塗布されたゾル組成物を自然乾燥、または200°C以下の温度(例えば、摂氏180度10分)で加熱する。ここで、この乾燥(加熱)された膜上に、前記ゾル組成物をさらに塗布して膜厚を厚くすることもできる。この場合は、下地となる膜は、80°C以上の温度で乾燥されることが望ましい。

【0053】b. ゾル組成物からなる膜のゲル化工程  
次に、前述したゾル組成物の成膜工程で得た膜を焼成し、残留有機物を実質的に含まない非晶質の金属酸化物からなる多孔質ゲル薄膜を形成する。焼成は、ゾル組成物の膜をゲル化し、かつ膜中から有機物を除去するのに十分な温度で、十分な時間加熱することによって行う。

【0054】本実施の形態では、焼成温度を300~500°Cにすることが好ましく、380~420°Cにすることがさらに好ましい。焼成時間は、温度及び使用する炉の形式によって変化するが、例えば、脱脂炉を用いた場合には、10~120分程度が好ましく、15~60分程度とすることがより好ましい。また、ホットプレートを用いた場合には、1~60分程度が好ましく、5~30分程度とすることがさらに好ましい。以上の工程によって、下部電極14上に多孔質ゲル薄膜が形成される。

【0055】c. プレアニール工程  
次に、前述した工程bで得た多孔質ゲル薄膜を加熱焼成し、この膜を結晶質の金属酸化膜からなる膜に変換する。焼成は、多孔質ゲル薄膜を結晶質の金属酸化物からなる膜に変換するために必要な温度で行うが、結晶中にペロブスカイト型結晶が大部分を占めるまで行う必要はない、ゲル薄膜が均一に結晶化した時点で終了させればよい。本実施の形態では、焼成温度として500~800°Cの範囲が好ましく、550~750°Cの範囲で焼成することが、より好ましい。焼成時間は、焼成温度及び使用する炉の形式によって変化するが、例えばアニール炉を使用する場合は、0.1~5時間程度が好ましく、0.5~2時間程度がより好ましい。また、RTA(Rapid Thermal Annealing)炉を用いた場合、0.1~10分程度が好ましく、1~5分程度がより好ましい。ここ

では、RTAにおいて酸素雰囲気中摂氏600度5分+摂氏725度1分の加熱を行った。

【0056】また、本実施の形態では、このプレアニール工程を二段階に分けて実施することができる。具体的には、先ず、第一段階として、500~600°Cの範囲の温度でアニールを行い、次に、第二段階として、600~800°Cの範囲の温度でアニールを行うことができる。また、さらに好ましくは、第一段階として、500~550°Cの範囲の温度でアニールを行い、次に、第二段階として、600~750°Cの範囲の温度でアニールを行うことができる。この工程によって、多孔質ゲル薄膜を結晶質の金属酸化膜からなる膜に変換させた。

【0057】d. 繰り返し工程

次に、以後、前述した工程a、bをさらに3回繰り返し、多結晶ゲル薄膜を4層積層した後、工程Cのプレアニール工程により金属酸化膜からなる膜に変換する。

【0058】次いで、(100)又は(001)配向の圧電体薄膜を形成する場合には、チタンをPZT上に既述の方法によって島状に形成し、既述の工程a、b及びcをさらに4回繰り返す。

【0059】この繰り返し工程の結果得られる積層膜の積層数は、最終的なPZT膜15の膜厚を考慮して適宜決定すればよい。ここでは、一層当たり0.15μmであることが良い。なお、後述する次工程(工程e)においてクラック等が発生しない膜厚であることが好ましいことは言うまでもない。

【0060】この繰り返し工程では、先に形成した膜上に新たに多孔質ゲル薄膜を形成し、その後のプレアニールの結果、新たに形成された多孔質ゲル薄膜は、先に形成された膜と実質的に一体化された膜となる。

【0061】ここで、実質的に一体化された膜とは、積層された層間に不連続層がない場合のみならず、本実施の形態に係る最終的に得られるPZT膜15の場合と異なり、積層された層間に不連続層があってもよい。そして、さらに工程a、bを繰り返す場合には、さらに新たな多孔質ゲル薄膜が形成され、その後のプレアニールの結果、この新たな多孔質ゲル薄膜は、前記で得た結晶質の積層膜と実質的に一体化された膜となる。

【0062】e. ペロブスカイト型結晶成長工程(ファイナルアニール)

次に、前記工程dで得た膜に、焼成温度600~1200°C、さらに好ましくは800~1000°Cの範囲でアニールを行う。焼成時間は、焼成温度や、使用する炉の形式によって変化するが、例えば、アニール炉を用いた場合、0.1~5時間程度が好ましく、0.5~2時間程度がより好ましい。また、RTA炉を用いた場合には、0.1~10分程度が好ましく、0.5~3分程度がより好ましい。ここでは、前記RTAにおいて、摂氏650度5分+900度1分、酸素雰囲気中で本工程を行った。

(7)

特開平11-214763

【0063】また、本実施の形態では、このペロブスカイト型結晶成長工程、すなわち、アニールを二段階に分けて実施することができる。具体的には、第一段階では、600～800°C程度の温度でアニールを行い、第二段階では、800～1000°Cの温度でアニールを行う。また、さらに好ましくは、第一段階では、600～750°C程度の温度でアニールを行い、第二段階では、800～950°Cの温度でアニールを行うことができる。

【0064】以上の操作によって、下部電極14上に、柱状の多結晶体からなる、粒径が0.1μm乃至0.5μmで膜厚が1.2μmのPZTが形成される。ここで、チタンがPZTの結晶化について与える効果について説明する。この効果は、本発明者によって電子顕微鏡を用いて確認されている。

【0065】図1において、下部電極14の粒界上には、島状のチタンがスパッタ法によって形成されている。下部電極の結晶粒径は0.01乃至0.3μmである。下部電極をこのような結晶粒径を持った柱状結晶にすることはプラチナがFCC構造であるため、柱状結晶になりやすく、結晶粒径はスパッタ時の成膜速度により制御できるという理由から可能である。

【0066】下部電極の表面に島状のチタン結晶を形成しようとすると、プラチナの表面エネルギーの低いプラチナ結晶間の粒界にチタンの島状結晶が形成される傾向となる。このとき、チタンを核として成長するPZT結晶粒は、複数のチタン結晶に跨って及んで形成される。

【0067】図3は、電子顕微鏡によって確認されたPZT結晶の形成過程を示す模式図であり、(1)はPZT結晶の高さ方向に沿った図であり、(2)はPZT結晶の径(幅)方向に沿った図である。図4は実際の電子顕微鏡写真であり、Pt電極の上に柱状のPZTの結晶が形成されている。チタン結晶14Aは、下部電極結晶14の粒界に形成されている。

【0068】チタン結晶を核としてPZTを成長させると、PZTは隣接する下部電極の複数の白金結晶に跨るようにその結晶粒が成長する。通常、Ptは111の配向が安定で生産も容易であるが、白金の配向の影響をより受け難い結晶粒界にチタンの種結晶を形成すると、PZTの結晶を白金の結晶面方位の影響を受けない(100)、(001)方向の柱状結晶にすることが可能である。さらに、PZTの結晶粒は複数の下部電極に跨って形成されているので、下部電極との密着性がより向上することが期待される。

【0069】図5は島状チタンを形成した下部電極上に圧電体薄膜PZTを成膜した場合のX線回折解析(XRD)のチャート図であり、図6は島状チタンを形成しない場合のチャート図である。図5と図6とを互いに比較すると、島状チタンを形成しない時には、PZT膜の配向は(111)配向が強くなり、圧電体定数も180pC/Nである。一方、島状チタンを形成した場合は、P

ZTの(100)又は(001)配向が強くなつてその割合も(111)配向に対して多くなることにより、圧電定数も190pC/Nと高くなる。ここで、圧電定数とは、変位(歪み)-電圧特性から求めたもので、印加電場250kV/cmのときの圧電効果を示すものである。

【0070】さらに、チタンが島状に形成されたPZT層を3層順次形成し、さらにチタンが島状に形成し、さらにPZTを4層順次形成したものを結晶化させると、チタンを核にしてPZTが既述のように結晶化し、他のPZTも隣接するPZTの結晶粒径や結晶構造に合わせて結晶化する。PZT層とPZT層との間の島状チタンもチタン上のPZTの結晶化を既述のように制御する。

【0071】なお、圧電ひずみ定数の測定は、図9、図10に示すカンチレバーの歪み-電圧特性から求めた。即ち、変位δは次式で得られるから測定されたδ及びSi基板の厚みH、ヤング率YSi、また、ポアソン比ν、圧電体膜のヤング率Y<sub>PZT</sub>、及び、カンチレバーの自由長Lと印加電圧Vとから圧電定数(d<sub>31</sub>)は算出される。

【0072】

$$\delta = d_{31} \cdot V \cdot (Y_{PZT}/Y_{Si}) \cdot (3L^2/H^2) \cdot ((1-\nu_{Si})/(1-\nu_{PZT}))$$

また、歪みεと変位δとの間には、以下の関係があり、歪みεを計算できる。

【0073】tは圧電体薄膜の厚さである。

【0074】 $\epsilon = \nu H^2 / (3(1-\nu_{Si})t L^2) \cdot \delta$

図7は、ここで得られた圧電体薄膜の透過型電子顕微鏡像を示すものである。隣接する二つの結晶(grain 1とgrain 2)との間の結晶粒界(grain boundary)は、本発明者が検討したところ、ほぼ5nm以下であった。結晶粒界をほぼ観察できないものもあった。一方、図8には、本発明の比較例として作成した圧電体薄膜の透過型顕微鏡像を示す。この比較例としての膜は、先ずゾル中にPZT 1モルに対して10モルの過剰な水を加え加水分解を必要以上に加速し、且つファイナルアニール温度を650°Cで5分、700°Cで1分で行って作成した。このものの結晶粒界は、本発明者が測定したところ、7～12nm以上の幅を持っていた。

【0075】さらに、図8の圧電体薄膜を比較例として、本実施形態によって得られた圧電体薄膜との電界印加に対する残留ひずみを測定した。

【0076】図9、図10は、両者の残留ひずみを温度を一定、電場を徐々に増加減少させるという条件で測定した時の測定結果を示す特性図である。図9は比較例の特性図である。一方、図10はMODプロセスによって作成したもののが結果である。後者の結果は、前者に比べて格段に残留ひずみが減少していることが分かる。残留ひずみが低下することにより、本発明の圧電体薄膜の圧電特性は、d<sub>31</sub>以上となり、従来のものに比較してほぼ1.2倍の圧電ひずみ特性を発揮することが可能とな

る。残留ひずみの測定は、カンチレバーを用いて行った。電圧が零のときの初期変位が残留ひずみに相当する。結晶粒が柱状方向に揃っている圧電体薄膜、すなわち、結晶粒界が上下電極に対してほぼ直角なものに対して、結晶粒の粒界方向がランダムなバルクのものでは、残留ひずみが大きくなる。

【0077】さらに、本実施例によって得られた圧電体薄膜の粒界における異物に対する試験を行った。この試験は、制限視野回析の条件によって得た電子線回析パターンによった。図11、図12に示す白いドットはPZT結晶である。図11、図12で示す部分は、PZT結晶粒界に相当する部分であり、この部分において△で囲む部分が、PZT結晶組成とは異なる組成の異物分である。図11は、比較例に係わるパターンであり、図12は本実施形態に係わるパターンである。図12のパターンは、図11のパターンに比較して明らかに不純物の存在量が少ないことが分かる。

【0078】図1に戻って説明すると、図2(b)の工程を終了した後(c)に示す工程に移行する。この工程では(b)に示す工程で得たPZT膜15上に、スパッタ法によって、膜厚が、0.05~0.2μm程度のプラチナからなる上部電極16を形成する。

【0079】このようにして、図1に示すような圧電体薄膜素子を得た。なお、得られたPZT膜15には、クラックの発生がなく、また断面には前述した積層による層状の不連続面も存在していないことが確認された。

【0080】図13は、本発明に係る圧電体薄膜素子を振動子として使用したインクジェット式記録ヘッドの一つのインク溜め部分を示す断面図である。

【0081】実施の形態3に係るインクジェット式記録ヘッドは、図13に示すように、インク溜め27が形成されたシリコン基板21と、シリコン基板21上に形成された振動板22と、振動板22上の所望位置に形成された下部電極23と、下部電極23上であって、インク溜め27に対応した位置に形成された圧電体薄膜24と、圧電体薄膜24上に形成された上部電極25と、シリコン基板21の下面に接合された第2の基板26と、を備えて構成されている。

【0082】このインクジェット式記録ヘッドは、図示しないインク流路を介してインク溜め27にインクが供給される。ここで、下部電極23と上部電極25とを介して、圧電体薄膜24に電圧を印加すると、圧電体薄膜24が変形してインク溜め27内加圧してインクに圧力を加える。この圧力によって、インクが図示しないノズルから吐出され、インクジェット記録を行う。

【0083】ここで、このインクジェット式記録ヘッドは、既述の圧電特性に優れた圧電体薄膜素子を振動子として用いているため、大きな圧力でインクを吐出させることができる。さらには、上部電極は下部電極よりも高い電位となる駆動電圧波形を印加する時高い圧電特性を

示す。

【0084】前記結晶源として、チタンを取り上げて説明したが、これに限らず圧電体膜の構成元素であってかつ種結晶となり、圧電体薄膜と合金化できるものであれば、チタンに限らず使用される。また、下部電極を白金としたが、同じFCC構造を持つイリジウムでも、同様な効果が得られるものである。

【0085】また、既述のMODプロセスは、ゾルの作成手段がゾルゲル法と異なるだけで、その他の条件はゾルゲル法と同じである。MODプロセルに於けるゾルの調合は、調合後のゾル液中で分散ゾルが加水分解をしない。すなわち、脱水重縮合あるいはゲルネットワークを形成する以上のゾルゲル反応をさせないことを目的、特徴とする。

【0086】具体的には、ゾル液の出発原料の一つにアルカノールアミンの一つ、モノエタノールアミンを金属アルコキシドや金属酢酸塩の加水分解抑制剤として選択する。モノエタノールアミンの働きによって、金属アルコキシドや金属酢酸塩は、ゾル液中で均一な分散状態を保つ。従って、ゾルゲル法に見られるゲルネットワークを形成しないから、ゾルゲル法により更に均質な結晶を得ることができる。ゾルの塗布工程から結晶を得るための焼結工程までの一切は、ゾルゲル法と同じである。前述のモノエタノールアミンの他に、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アセチルアセトン、酢酸等をゾルの加水分解抑制剤として利用できる。

【0087】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、残留ひずみが少なく、圧電ひずみ特性に優れた圧電体薄膜素子を得ることが可能である。この圧電体薄膜素子は、電界が印加された際優れた変位を発揮することができる。これを備えたインクジェット記録ヘッドは、インク吐出量を大きくすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる圧電体素子の構成を示す模式図である。

【図2】圧電体薄膜素子の製造工程を示す断面図である。

【図3】電子顕微鏡によって確認されたPZT結晶の形成過程を示す模式図である。

【図4】その実際の電子顕微鏡写真である。

【図5】島状チタンを形成した下部電極上に圧電体薄膜PZTを成膜した場合のX線回折解析(XRD)のチャート図である。

【図6】島状チタンを形成しない場合のチャート図である。

【図7】ここで得られた圧電体薄膜の透過型電子顕微鏡像を示すものである。

【図8】本発明の比較例として作成した圧電体薄膜の透過型顕微鏡像である。

(9)

特開平11-214763

【図9】本発明と比較例との残留ひずみを温度を一定、電場を徐々に増加減少させるという条件で測定した時の測定結果を示す比較例の特性図である。

【図10】本発明と比較例との残留ひずみを温度を一定、電場を徐々に増加減少させるという条件で測定した時の測定結果を示す特性図であり、MODプロセスによって作成したもののが結果を示す。

【図11】圧電体薄膜の粒界における異物に対する試験に際し、制限視野回析の条件によって得た電子線回析パターンを示す図であり、比較例に係わるパターンを示す。

【図12】圧電体薄膜の粒界における異物に対する試験に際し、制限視野回析の条件によって得た電子線回析パターンを示す図であり、本実施形態に係わるパターンを示す。

示す。

【図13】本発明に係る圧電体薄膜素子を振動子として使用したインクジェット式記録ヘッドの一つのインク溜め部分を示す断面図である。

【図14】本発明に係わる圧電体素子の結晶構造を示す電子顕微鏡写真であって、膜厚方向の断面を示す。

【図15】その電子顕微鏡写真であって、PZT薄膜の平面における結晶構造を示す。

【符号の説明】

11 シリコン基板

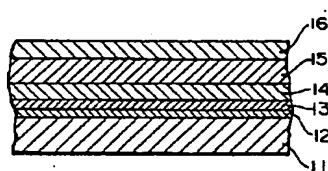
12 シリコン酸化膜

13 チタン酸化膜

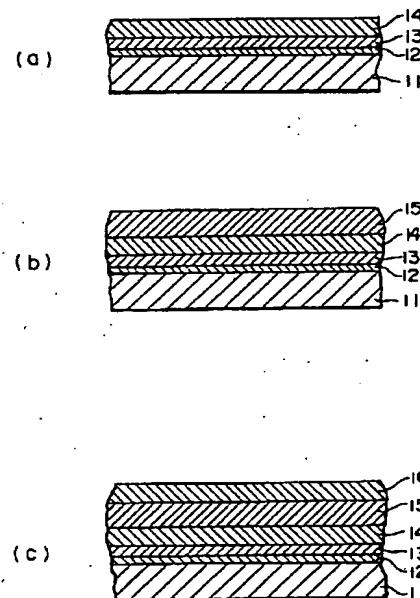
14 下部電極

15 上部電極

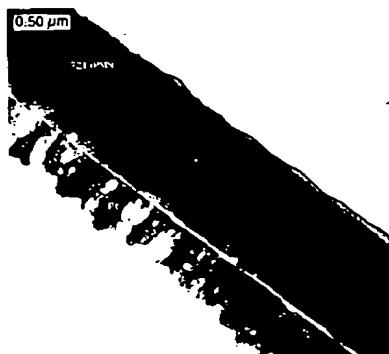
【図1】



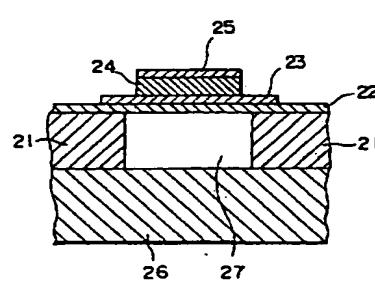
【図2】



【図4】



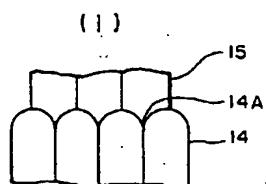
【図13】



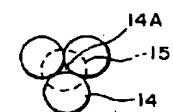
(10)

特開平11-214763

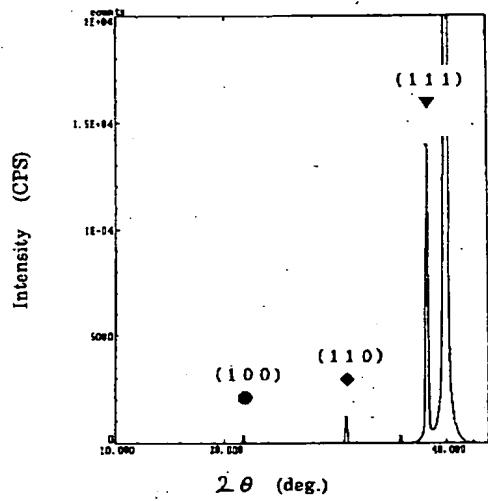
【図3】



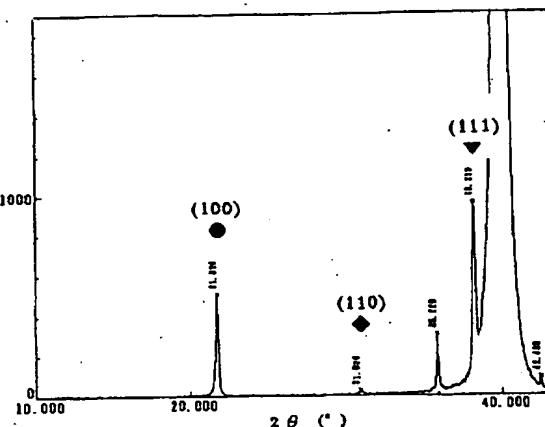
(2)



【図6】

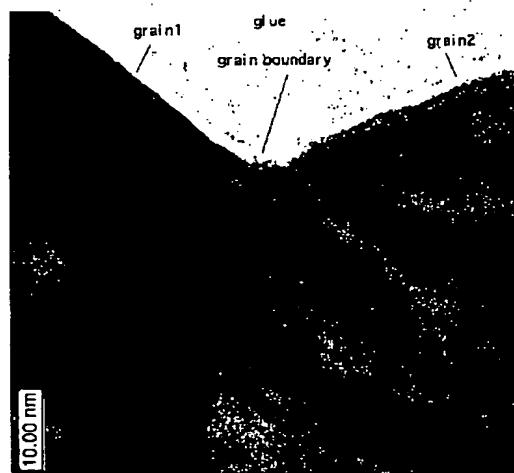


Intensity (CPS)

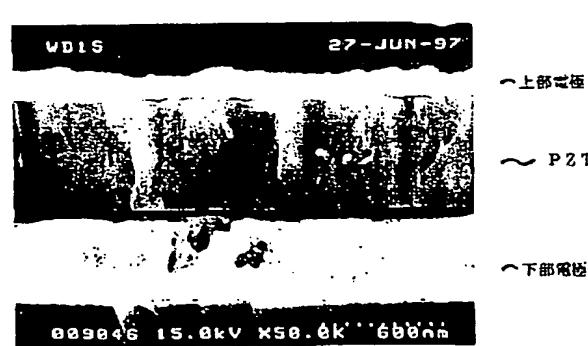


【図5】

【図7】



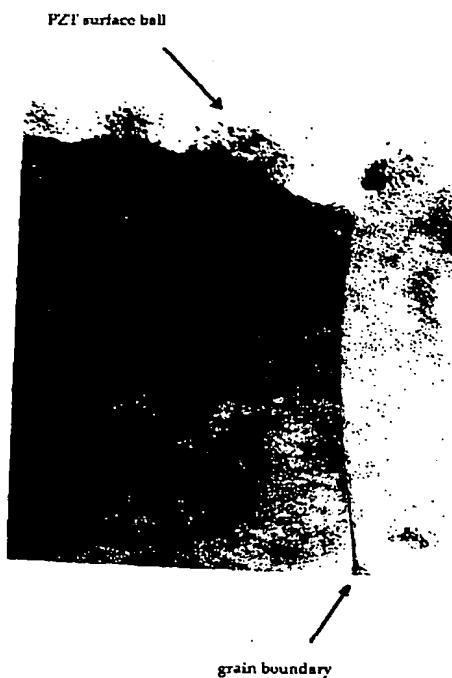
【図14】



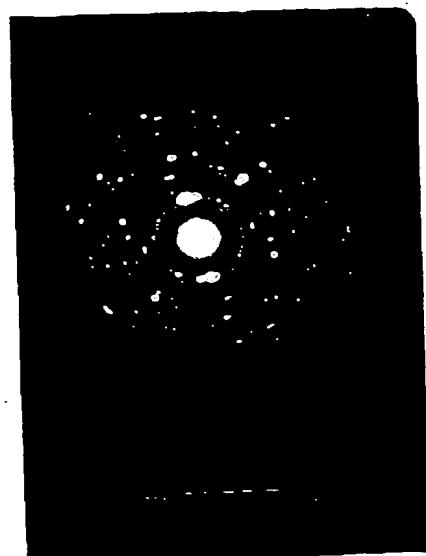
(11)

特開平11-214763

【図8】

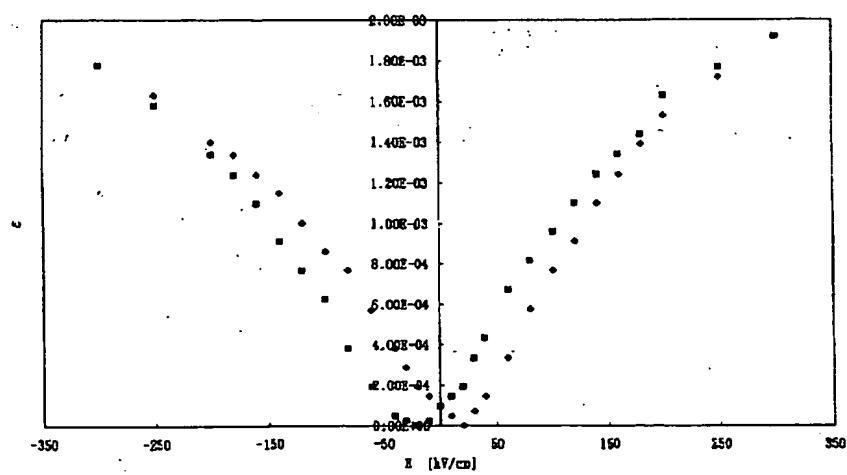


【図11】



【図9】

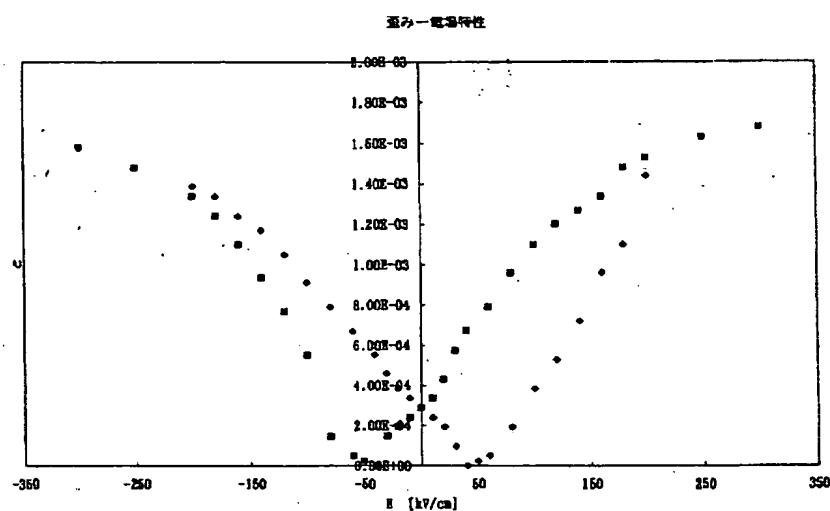
歪み-電場特性



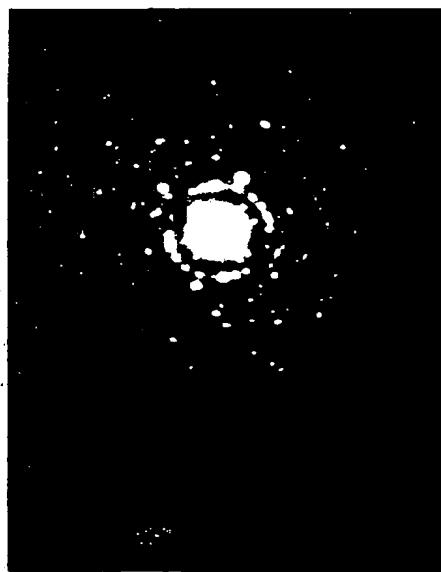
(12)

特開平11-214763

【図10】



【図12】



異物なし

【図15】



P Z T表面

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**